

CINÉTICA QUÍMICA

La **Cinetoquímica** es la parte de la Química que estudia la velocidad de las reacciones y los factores que afectan a esta velocidad.

CONCEPTO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

Velocidad media de reacción: mide la variación de la concentración de los reactivos o productos en un intervalo de tiempo. La concentración se medirá en moles/litro, por lo que la unidad de velocidad será:

$$V_m = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Siendo C= molaridad y t el tiempo en segundos $v \equiv \frac{mol}{L.s} \equiv \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Velocidad de reacción instantánea: es la variación de la concentración de un reactivo o de un producto en un instante determinado. Matemáticamente es el límite de la velocidad media cuando el intervalo de tiempo tiende a cero. O lo que es lo mismo, la **derivada de la concentración** respecto al tiempo:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} ; v = \frac{dc}{dt}$$

Por ejemplo, para la reacción: $A + B \rightarrow C$ la velocidad instantánea será:

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

Se divide cada derivada por el coeficiente estequiométrico que le corresponda a esa sustancia y signo negativo en los reactivos para que la velocidad sea un valor positivo, pues la variación de la concentración de reactivos es negativa:



$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB_2]}{dt} \quad \text{Ecuación diferencial de velocidad}$$

ECUACIÓN DE VELOCIDAD. ORDEN DE REACCIÓN

En muchos casos se puede expresar la **velocidad** de una reacción en función de las **concentraciones de sus reactivos**, mediante la llamada **ecuación de velocidad**, que se determina experimentalmente.

Para una reacción del tipo : $A+B \rightarrow C$, la ecuación de velocidad será:

$$V = K \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad \text{Ecuación experimental de velocidad}$$

Al exponente "m" se le llama **orden parcial** de la reacción **respecto del reactivo A** y al "n" es el **orden parcial** de la reacción **respecto del reactivo B**.

m : orden parcial respecto a A

n :orden parcial respecto de B

Se llama **orden de la reacción**, llamado orden total, a **la suma de los órdenes parciales**:

orden de reacción = m + n

El valor de m y n se obtiene a partir de datos experimentales y es importante advertir que estos exponentes **NO** tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos y tampoco tienen por qué ser necesariamente números enteros.

K : es la constante de velocidad. No depende de las concentraciones de los reactivos, pero sí de la temperatura. Valores de **K grandes** implican reacciones **rápidas** y valores **pequeños** indican procesos **lentos**. Sus unidades dependen de los órdenes parciales.

Ejemplo: para la reacción $A \rightarrow B$

$$\text{a) Reacción de orden 1 : } v = k [A] \quad K = \frac{v}{[A]} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l.s.}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} \equiv \frac{1}{\text{s}}$$
$$\equiv \text{s}^{-1}$$

$$\text{b) Reacción de orden 2 } v = K [A]^2 \quad K \equiv \frac{v}{[A]^2} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l.s.}}}{\frac{\text{mol}^2}{\text{l.l}}} \equiv \frac{\text{l}}{\text{mol.s}} \equiv \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

TEORIA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

■ **Teoría de las colisiones** Una reacción química, como ya sabemos, supone una ruptura de ciertos enlaces de las moléculas y la formación de otros nuevos. Para que esto ocurra es preciso que las moléculas entren en contacto, esto es **CHOQUEN**. Esta idea constituye el punto de partida de esta teoría, basada en la teoría cinética de la materia.

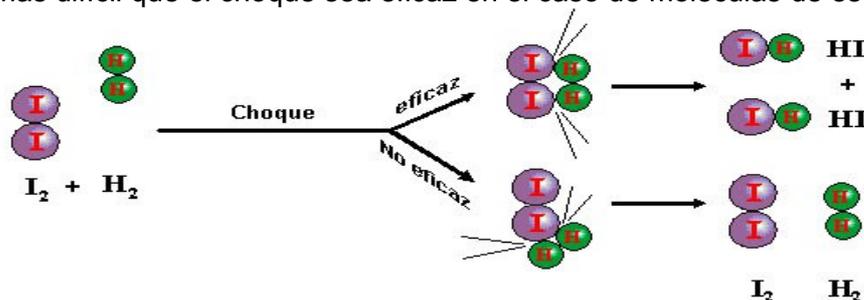
■ **Teoría del estado de transición**, que se centra en la formación de un complejo activado o complejo de transición.

Teoría de las colisiones

Ideada por Lewis en 1920, propone que para que una reacción ocurra es necesario que los átomos, moléculas o iones reaccionantes choquen entre sí, esto es, debe producirse una colisión entre partículas. Ahora bien, puede producirse un choque y no producirse reacción. Para que un **choque sea eficaz**, esto es, se produzca reacción, hacen falta al menos dos condiciones:

• Que las moléculas reaccionantes tengan **suficiente energía**, para que al chocar puedan romperse o debilitarse los enlaces. **Esta energía mínima requerida se llama energía de activación E_a** .

•Que el choque se verifique con una **orientación adecuada**. Aunque las moléculas tengan la suficiente energía, puede suceder que el choque no sea eficaz, por tener lugar con una orientación desfavorable, como puedes ver en la imagen. Por eso es más difícil que el choque sea eficaz en el caso de moléculas de estructuras complejas.

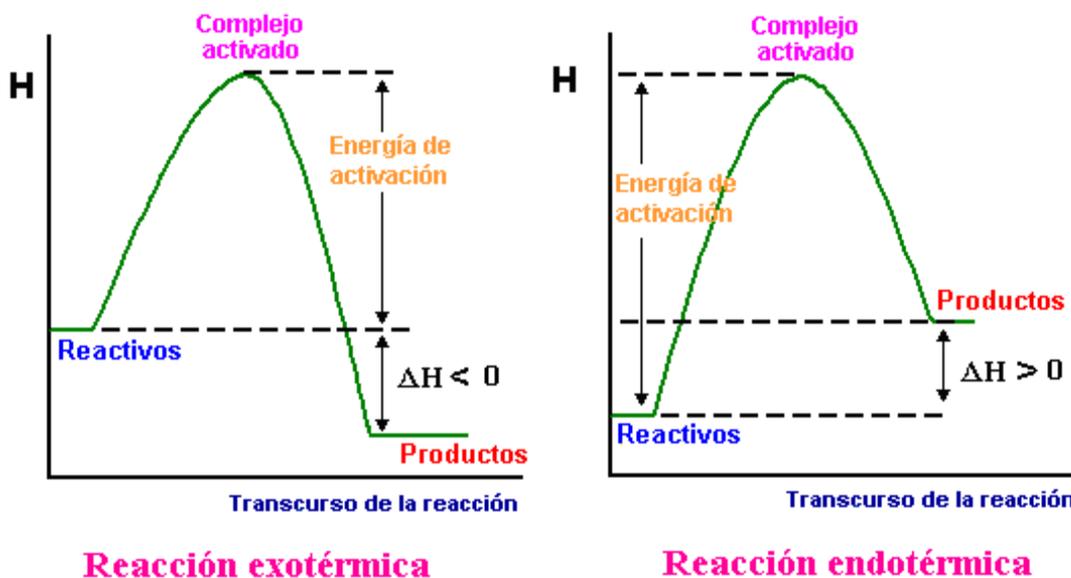


Sólo una pequeña fracción de las colisiones totales (una de cada 10^{15}) es eficaz.

El estado de transición

La teoría de las colisiones se completa con la teoría del estado de transición (Eyring , 1935), en la que se supone que los reactivos antes de pasar a productos han de pasar por un estado intermedio de alta energía, llamado estado de transición, en el que se forma un agregado, llamado **complejo activado**. En este complejo, algunos de los enlaces primitivos se están rompiendo y los nuevos formando. Este complejo es muy inestable e se descompone rápidamente formando los productos.

La formación del complejo activado supone que hay que remontar **una barrera** energética, cuya altura es la energía de activación, **Ea** , para que la reacción pueda producirse. Es evidente que si esta energía de activación es pequeña, habrá muchas moléculas con energía suficiente para remontarla, por lo que muchos choques serán eficaces y será grande la velocidad de reacción. En cambio, si Ea es grande, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía para remontar la barrera, con lo que casi todos los choques serán ineficaces y la velocidad de reacción muy pequeña.



Reacción exotérmica

Reacción endotérmica

Es importante NO asociar la velocidad de reacción rápida con procesos exotérmicos y la velocidad de la reacción lenta con procesos endotérmicos, **pues lo que determina la velocidad de la reacción es la energía de activación.**

FACTORES DE LOS QUE DEPENDE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Como la velocidad de una reacción depende del número de choques eficaces de las moléculas reaccionantes, para hacerla más rápida hay que aumentar ese número, por lo que todo factor que aumente el número de choques eficaces aumentará la velocidad de la reacción. Los factores son :

- Naturaleza de los reactivos, estado físico.

- Concentración de los reactivos.

- Presión

- Temperatura.

- Catalizadores.

Naturaleza y estado físico de los reactivos

De modo aproximado se puede decir que las reacciones que exigen la ruptura de enlaces fuertes o de muchos enlaces suelen ser lentas y las que suponen la ruptura de enlaces débiles o pocos enlaces son rápidas. Por otro lado, **cuanto mayor sea el contacto entre reactivos , mayor será la posibilidad de choque entre las moléculas** , aumentando la velocidad. Por eso los gases y líquidos suelen reaccionar más rápido que los sólidos. Esta es la razón de que muchas reacciones se lleven a cabo en estado gaseoso o en disolución y si es necesario usar sólidos , suelen usarse molidos.

Concentración de los reactivos

Según la ecuación de velocidad, vemos que la **velocidad es mayor cuanto mayor sea la concentración** de los reactivos. Concentraciones altas, aumentan el número de colisiones y por lo tanto de choques eficaces, aumentando la velocidad. La velocidad de reacción será proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos.

Presión

En reacciones entre gases, un **aumento de presión** implica un aumento de la concentración y por lo tanto un **aumento de velocidad**.

Temperatura

El dato experimental más inmediato que se conoce sobre las reacciones químicas es que la **velocidad de reacción aumenta con la temperatura**, con muy pocas excepciones. En general, al aumentar la temperatura unos 10 °C, la velocidad suele duplicarse.

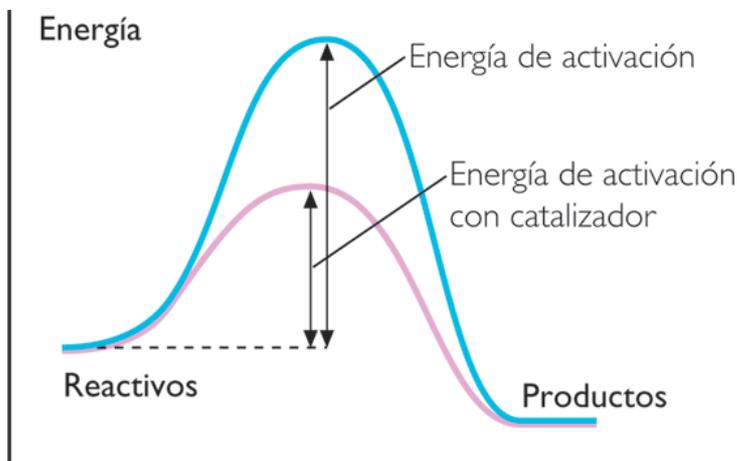
Al aumentar la temperatura, aumentará la energía cinética de las moléculas reaccionantes por lo que se dan más choques porque se mueven más rápido, y también habrá más moléculas con energía suficiente para superar la barrera de la energía de activación, por lo que aumenta la velocidad de reacción.

Catalizadores

Los catalizadores son sustancias que **modifican la velocidad** de una reacción química sin cambiar el producto final de la misma. Habitualmente los catalizadores se recogen al final de la reacción sin que hayan cambiado, por lo que se necesitan cantidades muy pequeñas, pero con el tiempo experimentan un proceso de desgaste o incluso "envenenamiento" que les hace inservibles, sobre todo cuando trabajan a alta temperatura, ya que se volatilizan lentamente.

Un catalizador no puede provocar una reacción que no se pueda realizar por sí misma. Prácticamente hay un catalizador para cada reacción: son específicos de cada una, haciendo que la energía de activación sea menor.

La forma de actuar los catalizadores consiste en **cambiar el** mecanismo de la reacción, proporcionando un **camino** más simple. Toman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen rápidamente regenerando el catalizador, por lo que este no se consume. De esta forma, el catalizador cambia el mecanismo de la reacción y hace que esta transcurra por un camino diferente **de menor energía de activación**.



Los catalizadores que ralentizan las reacciones, aumentando la altura de la barrera de energía, se llaman inhibidores.

Características de los catalizadores

- Los catalizadores aparecen químicamente inalterados al final de la reacción.
- Una pequeña cantidad de catalizador es suficiente para producir una reacción considerable.
- Los catalizadores no inician la reacción: solo aceleran una reacción que se producía lentamente, aumentando la velocidad de reacción.

Lo que cambia y lo que no cambia en la catalisis

Los catalizadores afectan a la cinética de la reacción pero no a su termodinámica: cambian la constante de velocidad y la energía de activación.

Ejemplos de catalizadores:

- Hierro, usado en la síntesis del amoníaco.
- Platino, se emplea en los catalizadores de los automóviles para catalizar la reacción por la que los gases más contaminantes (CO, NO etc) se transforman en no contaminantes que se eliminan por los tubos de escape (CO₂, N₂ etc)
Dentro de tubo de escape hay catalizadores que aceleran la reacción $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$, con lo que se eliminan ambos gases al transformarse en productos inertes.
- Níquel, empleado en la reacción de hidrogenación de las grasas, proceso importante en la industria alimentaria.